

STUDIO SPERIMENTALE DELLA CINETICA DI UNA REAZIONE CHIMICA PER VIA CONDUTTOMETRICA

Lo scopo di questa esperienza è quello di vedere come sia possibile studiare, da un punto di vista cinetico, l'evolversi di una reazione chimica nel tempo ovvero di mettere in relazione la sua velocità con i fattori da cui dipende, come la concentrazione dei reagenti e la temperatura.

La velocità di una reazione chimica viene di solito espressa come la variazione della concentrazione di uno dei reagenti o di uno dei prodotti in funzione del tempo:

$$v = -\frac{\Delta C_{\text{reagente}}}{\Delta t} = \frac{\Delta C_{\text{prodotto}}}{\Delta t}$$

(N.B. Il segno - è dovuto al fatto che la concentrazione del reagente diminuisce nel tempo)

Per misurare sperimentalmente come varia la concentrazione di un reagente o di un prodotto in funzione del tempo, esistono diversi metodi sperimentali che sfruttano il fatto che la variazione di concentrazione può essere messa in relazione con una grandezza misurabile, come la pressione (per una reazione gassosa accompagnata da una variazione nel numero di moli complessive), l'intensità del colore, il pH, o la conducibilità elettrica.

Variazioni della concentrazione di una sostanza conducono di solito a variazioni corrispondenti di una o più di queste grandezze. Se queste vengono misurate a intervalli di tempo ben definiti, è possibile ottenere la velocità di una reazione ad ogni concentrazione.

Nel nostro caso la reazione studiata riguarda l'idrolisi del composto organico 2-cloro-2-metil-butano, $C_5H_{11}Cl$, secondo la reazione



Dato che, man a mano che la reazione procede, si ha un aumento della concentrazione delle specie ioniche, allora si può seguire la reazione mediante misure di conducibilità, essendo quest'ultima legata direttamente alla concentrazione delle specie ioniche presenti.

APPARECCHIATURA

- Un conduttimetro completo di cella
- Un computer
- due provettoni da 100 cc
- due beute da 100 cc
- un cilindro da 100 cc
- una pipetta da 1cc
- un bagno termostatico
- un termometro

PROCEDURA

1. Porre il bagno termostatico a 30⁰C
2. Immergere nel bagno una beuta da 100 cc e un provettone da 100 cc, fissandoli con gli appositi morsetti
3. Introdurre nel provettone la cella conduttometrica
4. Accendere il conduttimetro e premere il pulsante MEASURE, nel caso il relativo led sia acceso. Premere il tasto PRINTER, nel caso il relativo led non sia acceso.
5. Verificare che sul display del conduttimetro sia visualizzato il numero .000 e che sia acceso il led corrispondente alla scala mS .
6. Premere di nuovo il tasto MEASURE, in modo da accendere il relativo led.
7. Accendere il computer (ovvero prima il monitor, poi il disco rigido, che è la scatola superiore ed infine, dopo una quindicina di secondi, il computer) e lanciare il programma GFA BASIC, facendo due volte clic sulla relativa icona. Successivamente fare clic sulla voce LOAD del menù FILE e caricare il programma sorgente CINETICA.GFA. Infine fare clic sulla voce RUN (in alto a destra). Al comparire del menù principale fare clic sulla voce CINETICA del menù FILE.
8. Con il cilindro preparare una soluzione da 50 cc di alcool etilico all'80% (40 cc di alcool etilico assoluto + 10 cc di acqua distillata) e trasferirla nella beuta da 100 cc; infine agitare la soluzione con una bacchetta di vetro.
9. Attendere circa 10 minuti affinché la soluzione sia ben termostata.
10. Prelevare 0,3cc di 2-cloro-2-metil butano e iniettarli dentro la beuta contenente la soluzione alcolica. Agitare velocemente la soluzione con una bacchetta di vetro.
11. Mettere la cella conduttometrica nella beuta e far partire il programma facendo clic su INIZIA.
12. Attendere circa 40 minuti ; poi arrestare il programma tenendo premuto il pulsante destro sino a che non ricompare il menù principale.
13. Per salvare i dati su dischetto in formato EXCEL fare clic sulla voce SALVA i DATI del menù FILE.
14. Ripetere l'esperienza a 40⁰C

ELABORAZIONE DEI DATI

DIPENDENZA DELLA VELOCITA' DI REAZIONE DALLA CONCENTRAZIONE DEI REAGENTI

Uno degli scopi dello studio cinetico di una reazione è la determinazione dell'effetto della concentrazione dei reagenti sulla velocità.

L'equazione che lega la velocità di una reazione con la concentrazione dei reagenti viene denominata **equazione o legge cinetica**. Per una reazione omogenea del tipo



l'equazione cinetica assume la forma

$$\text{velocità} = k[A]^m[B]^n$$

dove

- **m** e **n** sono dei numeri denominati ciascuno **ordine parziale di reazione**, che definiscono il legame esistente tra la velocità della reazione e la concentrazione del reagente di cui essi sono l'esponente. Il risultato della somma degli ordini parziali di reazione viene denominato **ordine della reazione**.
- **k** è la costante di velocità specifica ovvero il fattore di proporzionalità tra la velocità e la concentrazione dei reagenti.

Nel nostro caso l'equazione cinetica è data da

$$\text{Velocità} = k[C_5H_{11}Cl]^m [H_2O]^n$$

Ma essendo l'acqua presente in eccesso rispetto a $C_5H_{11}Cl$, allora possiamo ritenere costante il termine $[H_2O]^n$ e inglobarlo nella costante k . Pertanto se poniamo

$$k' = k[H_2O]^n,$$

avremo che

$$\text{Velocità} = k'[C_5H_{11}Cl]^m$$

Inoltre, come verificheremo poi con il calcolo, la reazione in questione segue una cinetica del primo ordine, per cui $m=1$ e quindi

$$\text{Velocità} = k'[C_5H_{11}Cl]$$

Indicando con **a** la concentrazione iniziale di $C_5H_{11}Cl$ e con **x** la concentrazione di HCl al tempo t e ponendo

$$v = -d[C_5H_{11}Cl]/dt = d[HCl]/dt,$$

avremo che l'equazione cinetica diventa

$$dx/dt = k'(a-x)$$

Integrando opportunamente tale equazione differenziale, avremo

$$\ln(a-x) = \ln a - k't$$

ovvero, riportando in un grafico il $\ln(a-x)$ (asse y) in funzione di t (asse x), otteniamo un andamento rettilineo, in cui k' , ovvero la costante di velocità specifica, corrisponde alla pendenza della retta.

I dati sperimentali da noi ottenuti riguardano misure di conducibilità della soluzione in funzione del tempo relativamente all'equazione



La conducibilità misurata è data dalla somma delle conducibilità di tutte le specie ioniche presenti in soluzione.

A $t = 0$ la conducibilità della soluzione è relativa alla ionizzazione dell'acqua. Dato che l'acqua è presente in grande eccesso, il suo contributo alla conducibilità rimarrà costante all'avanzare della reazione. Indichiamo questo contributo con X_{H_2O}

Al tempo t la conducibilità della soluzione, oltre che all'acqua, è dovuta alla presenza degli ioni H^+ e Cl^- ,

per cui

$$X_{HCl} = X_{\text{soluzione}} - X_{H_2O}$$

Al $t = \infty$ ovvero quando la reazione è andata a completezza, avremo che la conducibilità della soluzione assumerà un valore costante dato, oltre che dall'acqua, dalla presenza di HCl. Poiché la reazione va a completezza e il coefficiente stechiometrico di $C_5H_{11}Cl$ coincide con quello di HCl e dato che la conducibilità di una specie ionica è proporzionale alla sua concentrazione, avremo che la conducibilità misurata al tempo infinito sarà direttamente legata alla concentrazione iniziale a del reagente $C_5H_{11}Cl$. Pertanto possiamo scrivere quanto segue:

$$x = [HCl] \propto X_{HCl} = X_{\text{soluzione al tempo } t} - X_{H_2O}$$

$$a \propto X_{\text{soluzione al tempo infinito}} - X_{H_2O}$$

$$a-x = X_{\text{soluzione al tempo infinito}} - X_{\text{soluzione al tempo } t}$$

Sostituendo nell'equazione cinetica integrata avremo che:

$$\ln (X_{\text{soluzione al tempo infinito}} - X_{\text{soluzione al tempo } t}) = \ln (X_{\text{soluzione al tempo infinito}} - X_{H_2O}) - k't$$

In questo modo, per verificare se la reazione segue una cinetica del primo ordine, basta riportare in un grafico il $\ln (X_{\text{soluzione al tempo infinito}} - X_{\text{soluzione al tempo } t})$ in funzione di t e vedere se i dati soddisfano un andamento rettilineo. Se ciò è vero, sarà poi sufficiente utilizzare il metodo dei minimi quadrati per ricavare la costante di velocità specifica k' .

Il calcolo di cui sopra implica che uno abbia a disposizione la conducibilità della soluzione al tempo infinito. Nel caso di $C_5H_{11}Cl$, il tempo richiesto affinché la reazione giunga a completezza, va al di fuori del tempo disponibile per l'esperienza, per cui, per aggirare l'ostacolo, ci viene in aiuto la matematica.

Come abbiamo già visto sopra, l'equazione cinetica integrata per una reazione irreversibile del primo ordine è data da

$$\ln (a-x) = \ln a - k't$$

che può anche essere scritta come

$$(a-x) = a e^{-k't}$$

Dividendo la serie di dati sperimentali in due gruppi, ed indicando con Δt l'intervallo di tempo tra la prima misura del primo gruppo e la prima misura del secondo gruppo, avremo che

$$(a-x)_{\text{primo gruppo}} = a e^{-k't}$$

$$(a-x)_{\text{secondo gruppo}} = a e^{-k'(t+\Delta t)}$$

Sottraendo membro a membro, otteniamo

$$(a-x)_{\text{primo gruppo}} - (a-x)_{\text{secondo gruppo}} = a e^{-k't} - a e^{-k'(t+\Delta t)} = a e^{-k't} (1 - e^{-k'\Delta t})$$

Facendo il logaritmo naturale di entrambi i membri, otteniamo

$$\ln [(a-x)_{\text{primo gruppo}} - (a-x)_{\text{secondo gruppo}}] = \ln a - k't + \ln (1 - e^{-k'\Delta t}) = \ln [a (1 - e^{-k'\Delta t})] - k't$$

Indicando con

$$y = \ln [(a-x)_{\text{primo gruppo}} - (a-x)_{\text{secondo gruppo}}]$$

$$x = t$$

$$a = \ln [a (1 - e^{-k \Delta t})]$$

$$b = k'$$

otteniamo l'equazione di una retta

$$y = a + bx$$

Pertanto, se riportiamo in un grafico la quantità $\{ \ln [(a-x)_{\text{primo gruppo}} - (a-x)_{\text{secondo gruppo}}] \}$ in funzione del tempo t , otteniamo una retta la cui pendenza è la costante di velocità specifica.

DIPENDENZA DELLA VELOCITA' DI REAZIONE DALLA TEMPERATURA

Esiste una equazione fenomenologica, introdotta da Arrhenius, che riporta come varia la velocità di una reazione chimica al variare di T

$$\ln k = \text{cost} - \Delta E_{\text{attiv.}}/RT$$

dove k è la costante di velocità specifica della reazione, relativamente a un singolo stadio cinetico, $\Delta E_{\text{attiv.}}$ è l'energia di attivazione e R è la costante dei gas.

Se ricaviamo la costante di velocità specifica di una reazione a varie temperature, possiamo ricavare l'energia di attivazione dapprima riportando in un grafico il $\ln k$ in funzione di T e poi calcolare l'energia di attivazione dalla pendenza della retta che è uguale a $-\Delta E_{\text{attiv.}}/R$.